DYE FIXING AGENT FOR DIRECT DYE

Patent number:

JP2080681

Publication date:

1990-03-20

Inventor:

HARADA TORU; UEDA TOSHIO

Applicant:

NITTO BOSEKI CO LTD

Classification:

- international:

C09J139/02; D06P5/08

- european:

Application number:

JP19880230097 19880916

Priority number(s):

JP19880230097 19880916

Report a data error here

Abstract of JP2080681

PURPOSE:To obtain the title fixing agent improving fastness to wetting without lowering fastness to light and fastness to chlorine by treating a material colored with direct dye with the agent, comprising a polymer or copolymer of monoallylamine derivative. CONSTITUTION:A fixing agent comprises a polymer of a monoallylamine derivative shown by the formula (R is H, 1-18C alkyl, aralkyl or cycloalkyl) or a salt thereof, such as N-methylallylamine polymer or a copolymer such as monoallylamine/N-methylallylamine copolymer of the monoallylamine derivative and an unsaturated double bond-containing monomer copolymerizable with the monoallylamine derivative. A material colored with direct dye is immersed in a treating bath containing 0.1-5g/l based on the dyed material of the fixing agent and treated at room temperature - 80 deg.C for 5-20 minutes.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

"9日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-80681

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

43公開 平成2年(1990)3月20日

D 06 P 5/08 C 09 J 139/02

JDF A

7537-4H 7311-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

図発明の名称 直接染料用染料固着剤

②特 願 昭63-230097

②出 願 昭63(1988) 9月16日

⑫発 明 者 原 田 亨 東京都杉並区高円寺南5丁目9番4号

⑩発 明 者 上 田 敏 夫 埼玉県上尾市瓦葺1993-3

⑪出 願 人 日東紡績株式会社 福島県福島市郷野目字東1番地

四代 理 人 弁理士 飯田 房雄

明細ち

1. 発明の名称

直接染料用染料固着剂

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 直接染料で染色した染色物の染色堅牢度向上用染料固着剤であって、該固着剤が
 - (1)一般式

 $CH_{i} = CH - CH_{i} - NHR \qquad (1)$

(式中Rは水索又は炭素数1~18のアルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、 シクロアルキル基を表わす)

で示されるモノアリルアミン誘導体又はそ の塩の重合体、又は

- (2)上記モノアリルアミン誘導体又はその塩と、 それ等と共重合可能な不飽和二重結合を持 つモノマーとの共重合体であることを特徴 とする直接染料用染料固着剤
- 3. 発明の詳細な説明

〔 産業上の利用分野〕

本発明は直接染料の染料固着剤に関する。さら

に詳しくは、直接染料で染色した染色物の堅牢度を向上させる、改良された染料固着剤に関する。 (従来技術)

直接染料は木綿、麻などのセルロース繊維、セルロース繊維と合成繊維との混紡交機品、紙、木材、皮革等の染色に多用されている。これは(1)直接染料による染色操作が簡便で使い易い、(2)コストが比較的低廉で経済的である。(3)ポリエステル、アクリル繊維などに対して汚染性がない、(4)色数がきわめて多い、(5)脱色が比較的簡単で染め直しのきくものが多い、などの特徴があるためと考えられる。

一方直接染料の堅牢度については従来から問題があった。特に湿潤堅牢度(洗潤堅牢度外外などの外外などののに関しては、 数染料がほとんど例外ないのであるところがほとしないのではない。 これに対する対策として般には、 すない 色後に 染色物をポリアミンボリエチレンポリア との 節合物で処理することが行われており、ある

程度の効果をあげている。しかしこのタイプの袋 料固着剤で処理すると他の堅牢度、例えば耐塩素 堅牢度、耐光堅牢度が、未処理の場合にくらべて かえって低下するという問題が生じている。

他方直接染料自体を改良することにより堅牢度 を向上させる努力も続けられており、最近では超 個堅牢度や耐光堅牢度が相当程度改良された製品 も上市されてきている。しかしながら湿潤堅牢度 に関しては未だ十分とは云えず、染料固着剤の使 用による堅牢度の向上は現状では必須である。

したがって直接染料で染色した染色物の湿潤堅 半度を向上させながら、耐光堅牢度や塩素堅牢度 を低下させない、望むべくは向上させるような染 料固着剤の開発が要望されていた。

(発明が解決しようとする課題)

かかる現状に鑑みて本発明は直接染料で染色した染色物の湿潤堅牢度を向上させつつ、塩素堅牢度を向上させつは下を招かないような染料固着剤の開発を目的とする。

(課題を解決するための手段)

甚、 置換アルキル基、 アラルキル基、 シクロアルキル基を表わす)

で表されるモノアリルアミン誘導体又はその塩の 重合体を例示すれば、

アリルアミン重合体、アリルアミン塩酸塩重合 体、アリルアミン硫酸塩重合体、アリルアミンリ ン酸塩重合体, N-・メチルアリルアミン重合体(以 下対応する塩の重合体を省略)、 N-エチルアリ ルアミン重合体、N-n-プロピルアリルアミン 面合体、N-iso-プロピルアリルアミン重合体。 N-n-ブチルアリルアミン重合体、N-sec-プ チルアリルアミン重合体、N-tert-ブチルアリ ルアミン重合体、N-iso-ブチルアリルアミン **貮合体、N-オクチルアリルアミン貮合体、N-**セチルアリルアミン重合体、N-ステアリルアリ ルアミン重合体、N-ヒドロオキシエチルアリル アミン重合体、N-ベンジルアリルアミン重合体。 N-シクロペンチルアリルアミン重合体、N-シ クロヘキシルアリルアミン重合体等を挙げること ができる。

程度の効果をあげている。しかしこのタイプの栄 し上述の目的を達成するため本発明者等が鋭意研
料用参加で処理すると他の原本度 例えば耐塩素 究を行った結果、一般式

 $CH_{t} = CH - CH_{t} - NHR \qquad (1)$

(式中Rは水栗又は炭素数 1 ~ 1 8 のアルキル 塩、置換アルキル、アラルキル基、シクロアル キル基を表わす)

本雅明に用いられる一般式

 $CH_1 = CH - CH_1 - NHR$ (1)

(式中Rは水煮又は炭素数1~18のアルキル

又本発明で用いる一般式(!)で表されるモノア リルアミン誘導体若しくはその塩と、それ等と共 重合可能な不飽和二重結合を有するモノマーとの 共重合体の例としては、

1) アリルアミン/N-メチルアリルアミン共 重合体、該共重合体の塩酸塩、リン酸塩、硫 酸塩(以下対応する塩型タイプのものの記載 を省略する)、アリルアミン/N-エチルア リルアミン共重合体. アリルアミン/N-n - プロピルアリルアミン共重合体、アリルア ミン/N-iso-プロピルアリルアミン共重 合体、アリルアミン/N-n-ブチルアリル アミン共重合体, アリルアミン/N-sec-ブチルアリルアミン共重合体、アリルアミン /N-tert-プチルアリルアミン共重合体. アリルアミン/N-iso-ブチルアリルアミ ン共重合体、アリルアミン/N-シクロヘキ シルアリルアミン共重合体、アリルアミン/ ジアリルアミン共国合体、アリルアミン/N - メチルジアリルアミン共重合体、アリルア

アリルアミン/N-プロピルジアリルアミン 共賃合体、アリルアミン/Nープチルジアリ ルアミン共重合体、アリルアミン/ N - ペン ジルジアリルアミン共重合体、アリルアミン /ジメチルジアリルアンモニウムクロライド **共重合体、アリルアミン/ジエチルジアリル** アンモニウムクロライド共電合体、アリルア ミン/メチルベンジルアンモニウムクロライ ド共重合体

- 2) 上記1) におけるアリルアミンの代りにN ルアミン/N-メチルアリルアミンの場合を 除く)
- 3) 同様に1) におけるアリルアミンの代りに それぞれ N - エチルアリルアミン、N - n -プロピルアリルアミン、N-iso-プロピル アリルアミン、N-n-ブチルアリルアミン、 N-sec-ブチルアリルアミン、N-tert-ブチルアリルアミン、N-iso-ブチルアリ

ン型の重合体又は共重合体を得ることができる。

本発明に係る前記重合体又は共重合体を用いて 染色物を処理する方法としては特に限定がなく、 従来公知の方法を適宜使用できる。例えば、該重 合体又は共重合体の設度 0 .1 g/l ~ 5 g/l の水 溶液中に、処理すべき染色物を所定時間浸漬した 後、水洗して乾燥すればよい。浴比は通常、1: 10~20であり、処理温度は通常室温~80℃ であり、また処理時間は通常5~20分である。

本発明をより一層明らかにするために、本発明 の染料固着剤である重合体又は共重合体の製造例 を参考例として示し、次いで本発明の固着剤によ る染色物の処理、およびその結果についての実施 例を示す。なお実施例は代表例であり本発明は実 施例に限定されるものではない。

公考例 1

モノアリルアミン 1 モルに 3 5 % 塩酸 1 モルを 加えて、濃度59.1%のモノアリルアミン塩酸 塩を得た。これをローターリエバポレーターで渡 度66.7%にまでみ縮した。

セチルアリルアミン、N-ステアリルアリル アミン、N-ヒドロオキシエチルアリルアミ ン、N-ベンジルアリルアミン、N-シクロ ペンチルアリルアミン. N-シクロヘキシル アリルアミンを用いたもの等を挙げることが できる。

本発明に用いられる重合体又は共重合体は塩型 のものでもよく、また塩型の一彫又は全部がフリ ーアミン型となったものでもよい。

塩型の重合体又は共重合体は、対応する一又は 二以上のモノマーの鉱酸塩を、水又は極性溶媒中 で、過硫酸アンモニウム,過酸化ベンゾイル,tert - ブチルハイドロパーオキサイド、アゾビスイソ ブチロニトリル、アゾビス(2-アシジノブロバ ン)塩酸塩等のラジカル重合開始剤で重合させる ことにより得ることができる。また生成ポリマー にカセイソーダ, カセイアルカリなどのアルカリ を添加すれば、添加アルカリに対応する鉱酸が中 和されはずれるので、一部又は全部がフリーアミ

このモノマー水溶液50gを60℃に加温して から、アゾビス(2-アミジノブロパン)塩酸塩を、 モノマーに対し 2.5 重聚% 加え、4 8 時間 重合さ せた。重合終了後、重合液をメタノールに沈殿さ せ、建過後、減圧下に乾燥させて白色のモノアリ ルアミン塩酸塩重合体を得た。重合率は97%で あった。

参考例 2

参考例しで得たモノアリルアミン塩酸塩重合体 10gに、水20gを加えて溶解し、これに水酸化 ナトリウムの20%水溶液22gを加えた。この 溶液を中空繊維を用いて、水に対して24時間透 折することにより、副生した食塩を除去した後に、 **凍結乾燥することにより、モノアリルアミン重合** 体を得た。

松考例3

N-1so-プロピルアリルアミン1モルに、35 %塩酸1モルを加え、N-iso-プロピルアリル アミン塩酸塩の66.7%水溶液を得た。この溶 液 2 0 gを 6 0 ℃ に加温してから、アゾビス(2 - 重量%加え、48時間重合させた。重合終了後、 乾燥させることにより、N-iso-プロピルアリ ルアミン塩酸塩重合体を得た。重合率は94%で あった。

参考例 4

アリルアミン塩酸塩の 6 6 . 7 % 水溶液 1 4 gと、 N - iso- プロピルアリルアミン塩酸塩の 6 6 . 7 %水溶液20gとを混合した溶液を、60℃に加 温してから、触媒としてアゾビス(2-アミジノ プロパン)塩酸塩を両モノマーに対し2.5%加え、 48時間重合させた。重合終了後、この溶液を参 考例3と同様の方法で処理し、白色のモノアリル . アミン塩酸塩/N-iso-プロピルアリルアミン 塩酸塩共重合体を得た。重合率は94%であった。 参考例 5

ジアリルアミン1 モルに 3 5 % 塩酸 1 モルを加 えて、渡度66.4%のジアリルアミン塩酸塩の水 溶液を得た。この溶液 2 0 gとアリルアミン塩酸

%水溶液! 5 gを加えて得た液に、両モノマーに 対し触媒としてアゾビス(2-アミジノブロパン) 塩酸塩を2.5%加え、48時間重合させた。重 合終了後この溶液を参考例3と同様な方法で処理 し、 N -iso-プロピルアリルアミン塩酸塩/ジア リルアミン塩酸塩共重合体を得た。 重合率は97 %であった。

実施例 1

洗祖堅牢度の評価

上記参考例1~7で得た夫々の重合体及び共重 合体の 0 . 1 % 水溶液を調製した。次いで下記直 接染料を用いて2%濃度(対繊維重量)で染色した 綿布を、重合体又は共重合体の水溶液に浴比1: 20、温度50℃で20分間浸渍処理した後、水 洗して風乾した。用いた染料はシリアススプライ エローGD、シリアスプラレッド4BL、シリア ススプラブル·B(パイエル社製)であった。

同様にジシアンジアミドとジエチレントリアミ ンの縮合物の 0 . 1 % 水溶液を調製し、上と同様 に処理した。これを比較例として示した。

アミリノブロパン)塩酸塩をモノマーjに対し2.5° で、塩の66.7%水溶液14gとを混合し、60℃に 加温し、両モノマーに対し2.5 重量%のアゾビ この溶液をアセトンに沈澱させた後、濾過、減圧 ス(2-アミジノブロパン)塩酸塩を加え、48時 間重合させた。反応終了後この溶液を参考例3と 同様な方法で処理し、アリルアミン塩酸塩/ジア リルアミン塩酸塩共重合体を得た。収率は100 %であった。

验考例 6

農度59、1%のアリルアミン塩酸塩水溶液 I 6 gにジメチルジアリルアンモニウムクロライ ド16g、水5gを加えて溶解して得た水溶液を 60℃に加温して、両モノマーに対し2.5重量 % の ア ゾ ビ ス (2 - ア ミ ジ ノ ブ ロ パ ン) 塩 酸 塩 を 加 - え 5 1 合させた。 1 1 合終了後この溶液を参考例3と 同様な方法で処理し、アリルアミン塩酸塩/ジメ チルジアリルアンモニウムクロライド共冝合体を 得た。重合率は92%であった。

N -iso-プロピルアリルアミン塩酸塩の 6 6 . 7 % 水溶液 1 5 gに、ジアリルアミン塩酸塩の 66.7

次にこの処理染色布の洗濯竪牢度をJIS-L - 0 8 4 4 の A - 2 法によって評価した。 結果を まとめて第1表に示す。

(以下余白)

华科团着制	1	シリアススプラ イエローGD			シリアススプラ レッド4 B L			シリアススプラ ブルーB		
	Λ	В	С	Α	В	С	А	В	С	
-	3 ~ 4	2	3 ~ 4	3	2	4	3	2	4	
参考例 1	4	3	4 ~ 5	4	3	5	4	4	5	
" 2	4	3 ~ 4	4	4	3	5	3 ~ 4	3 ~ 4	5	
" 3	4	4	4 ~ 5	4	3	5	4	3 ~ 4	5	
″ 4	4	4	4	4	3	5	4	3 ~ 4	5	
" 5	4	4	4	4	3	5	4	3 ~ 4	5	
″ G	4	4	4	4	3	5	4	3	5	
<i>"</i> 7	4	4	4	4	3	5	4	4	5	
比較例	4	3 ~ 4	4 ~ 5	4	3	5	4	3~4	5	

- A 交組色
- B 棉污染
- C 相污染

第 2 表 塩素堅牢度

	<u> </u>				
Ab. 44 (33 86 49)	ソロフエニル	スミライトスプラ	カヤラススプラ		
染料固着剂	ブルー3RL	ブラウンG	ブルーFFRL		
_	2 ~ 3	3 ~ 4	3		
参考例 1	4	4 ~ 5	4		
~ 2	4	5	4 ~ 5		
″ 3	4	4	4		
~ 4	4	4 ~ 5	4		
″ 5	4	4 ~ 5	4		
~ 6	4	4	4		
" 7	4	4 ~ 5	4		
比較例	2	2	2		

塩素堅牢度の評価

上記参考例 1 ~ 7 で得たそれぞれの重合体、共 重合体、及び比較例として用いたジシアンジアミ ドージエチレントリアミン縮合物の 0 . 1 %水溶 液を調製した。次いで下記直接染料を用いて 2 % 器度(対繊維重量)で染色した綿布を、実施例 1 と 同様な方法で処理した。用いた染料はソロフエニ ルブルー 3 R L (チバガイギー社製)、スミライト スプラブラウン G (住友化学製)、カヤラススプラ ブルーFFRL(日本化薬製)である。

次にこの処理染色布の塩素堅牢度をJIS-L- 0 8 8 4 の塩素堅牢試験法の強試験(有効塩素 2 0 mg/ℓ. pH 7 . 温度 2 7 ℃ . 洛比 2 0 0 : 1 . 時間 3 0 分)の方法で調べた。結果をまとめて第 2 扱に示す。

(以下永白)

実施例3

耐光堅牢度の評価

上記参考例 1 ~ 7 で得たそれぞれの重合体、共 重合体及び比較例として用いたジシアンジアミド - ジエチレントリアミン縮合物の 0 . 1 %水溶液 を調製した。次いで下記直接染料を用いて 2 %濃 度 (対繊維重量)で染色した綿布を、実施 1 と同様 な方法で処理した。用いた染料はスミライドスプ ライエローB C . スミライトスプラレッド 4 B L . スミライトスプラブルーF G L (住友化学社製)である。

次にこの処理染色布の耐光堅牢度を J I S - L - 0 8 4 2 の方法でフェードメーターを用いて 2 0 時間照射して調べた。

桔果を第3表に示す。

(以下余白)

染料問費剂	スミライトスプラ	スミライトスプラ	スミライトスプラ	
***************************************	イエローB C	レッド4BL	ブルーFGL	
-	4	5	5	
参考例 1	4	5	5	
″ 2	4	5	5	
″ 3	4	5	5	
" 4	4	5	5	
″ 5	4	5	5	
″ 6	4	5	5	
″ 7	4	5	5	
比较例	3	3	3 ~ 4	

本発明に係る染料固着剤によれば、直接染料で 染色した染色物の染色堅牢度に対し、次のような 効果を得ることができる。

- 1)洗漁堅牢度に関して、従来の直接染料用固着 剤と同程度の改善効果を得ることができる。
- 2) 従来の固着剤では塩素堅牢度を低下させるの に対し、本発明の固着剤では逆に上昇する。
- 3)また従来の固着剤では耐光堅牢度を低下させるのに対し、本発明の固着剤では低下させることがない。

特許出願人 日東紡績株式会社代理人 飯田房雄